

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **10-069817**(43)Date of publication of application : **10.03.1998**

(51)Int.Cl.

H01B 1/06
C08L 47/00
H01M 8/02(21)Application number : **08-228214**(71)Applicant : **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD
JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD**(22)Date of filing : **29.08.1996**(72)Inventor : **TAKADA KAZUNORI
KONDO SHIGEO
MINAMI TSUTOMU
TATSUMISUNA MASAHIRO
TAKEUCHI YASUMASA
BESSHO KEIICHI****(54) PROTON CONDUCTOR AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING PROTON CONDUCTOR****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton conductor with excellent proton conductivity and machineability without causing the decrease of the proton conductivity under a dry atmosphere.

SOLUTION: A proton conductor is formed with compound mainly containing silicon oxide and Bronsted acid and copolymer having sulfonic acid side chains. The compound mainly containing silicon oxide and Bronsted acid is composed by a sol-gel technique and additionally heated at a temperature of 100-200°C or composed with sol containing phosphoric acid and silicon alkoxide, the mixture mol ratio of phosphoric acid to silicon alkoxide contained in the sol being suitably 0.5 or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-69817

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int. CL ⁶	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/06			H 0 1 B 1/06	A
C 0 8 L 47/00			C 0 8 L 47/00	
H 0 1 M 8/02			H 0 1 M 8/02	P

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-223214	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月29日	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
		(72) 発明者	高田 和典 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	近藤 繁雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 東島 隆治 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導体および同プロトン伝導体を用いた電気化学素子

(57) 【要約】

【課題】 プロトン伝導性に優れ、乾燥雰囲気下でもプロトン伝導性の低下がなく、加工性に優れたプロトン伝導体を得る。

【解決手段】 酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物、およびスルホン基を側鎖に持つ重合体よりなるプロトン伝導体。酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物は、ゾルーゲル法により合成されたもので、さらに100℃以上200℃以下の温度で加熱されたもの、あるいはリン酸とシリコンアルコキシドを含むゾルより合成されたもので、ゾルに含まれるリン酸のシリコンアルコキシドに対する混合比がモル比で0.5以下のものなどが好適に用いられる。

(2)

特開平10-69817

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化ケイ素とブレインステッド酸を主体とする化合物、およびスルホン基を側鎖に持つ重合体よりなることを特徴とするプロトン伝導体。

【請求項2】 酸化ケイ素とブレインステッド酸を主体とする化合物が、ゾル-ゲル法により合成されたものである請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項3】 ゾル-ゲル法により合成された酸化ケイ素とブレインステッド酸を主体とする化合物が、100℃以上200℃以下の温度で加熱される請求項2記載のプロトン伝導体。

【請求項4】 ブレインステッド酸が、リン酸またはその誘導体である請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項5】 酸化ケイ素とブレインステッド酸を主体とする化合物が、リン酸とシリコンアルコキシドを含むゾルより合成されたものであり、前記ゾルに含まれるリン酸のシリコンアルコキシドに対する混合比が、モル比で0.5以下である請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項6】 ブレインステッド酸が、過塩素酸またはその誘導体である請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のプロトン伝導体を用いた電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

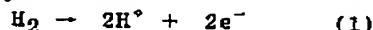
【発明の属する技術分野】本発明は、プロトン伝導イオン種とするプロトン伝導体、さらにはこのプロトン伝導体を用いた燃料電池などの電気化学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】固体中をイオンが移動する物質は、電池をはじめとする電気化学素子を構成する材料として精力的に研究されており、現在 Li^+ 、 Ag^+ 、 Cu^+ 、 H^+ 、 F^- など様々な伝導イオン種のイオン伝導体が見いだされている。中でもプロトン(H^+)を伝導イオン種とするものは、下記に示すように燃料電池、エレクトロクロミック表示素子など様々な電気化学素子への応用が期待されている。水素を燃料とした燃料電池では、以下の式(1)の反応が生じる。この反応により生成したプロトンは、電解質中を移動し、空気極で式(2)の反応により消費される。すなわち、プロトン伝導体を電解質として用いることにより、水素を燃料とする燃料電池を構成することができることになる。

【0003】

【化1】



【0004】現在では、プロトン伝導体としてイオン交換膜を用いた高分子固体電解質型燃料電池の開発が盛んに行われており、据置用電源、電気自動車用の電源などへの応用が期待されている。酸化タングステン、酸化モ

リブデンなどの遷移金属酸化物は、結晶格子中のイオンサイトへのプロトンの出入りにより色の変化が生じる。例えば、酸化タングステンは淡黄色であるが、式(3)で表される電気化学反応により、結晶格子中にプロトンが挿入されて青色を呈する。この反応が可逆的に生じるため表示素子(エレクトロクロミック表示素子)あるいは調光ガラスの材料となるが、その際には電解質としてプロトン伝導性のものを用いることが必要である。

【0005】

【化2】



【0006】以上のように、プロトン伝導体を電解質として用いることにより、様々な電気化学素子を構成することができる。このような電気化学素子を構成するために用いられるプロトン伝導体は、室温付近で高いプロトン伝導性を示すことが必要である。このようなプロトン伝導体としては、ウラニルリン酸水和物あるいはモリブドリン酸水和物などの無機物、あるいはフッ化ビニル系高分子にパーフルオロスルホン酸を含む側鎖のついた高分子イオン交換膜などの有機物が知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の無機プロトン伝導体は、結晶水中のプロトンが伝導に寄与しているため、高温下では結晶水が脱離し、プロトン伝導性が低下するという問題があった。プロトン伝導体を応用して得られる電気化学素子としては、つぎに挙げるような燃料電池、エレクトロクロミック表示素子などがある。燃料電池は、据置用、電気自動車などの比較的大電流を発生するための電源としての用途が有望視されている。そのような用途には、大面積の固体電解質層を構成する必要がある。また、エレクトロクロミック表示素子の利点の一つは、視野角の広さである。エレクトロクロミック表示素子は、液晶表示板のように偏光板を用いないため、広い角度から認識することができる。この特性より、エレクトロクロミック素子は液晶表示素子などの他の表示素子に比べて、大面積の表示を行う際に有効である。このような用途に使用するためにも、電解質層の大面積化は不可欠な技術となっている。

【0008】無機物の物質を薄膜状に形成する方法としては、蒸着法、キャスト法などが挙げられる。しかしながら、蒸着法による薄膜形成法では、コストが高いものとなる上に大面積の薄膜を得ることが困難である。キャスト法は、プロトン伝導体を含むゾルを基板上にキャストし、ゲル化することで大面積のプロトン伝導性薄膜を得る方法であるが、このような方法で得られる薄膜には溶媒が蒸発する際に形成される細孔が存在する。その結果、例えばプロトン伝導体を燃料電池へ応用する際には、燃料電池の活物質が水素ならびに酸素の気体である

(3)

特開平10-69817

3

ため、これらの気体がプロトン伝導体ゲルの細孔を通過してしまい、発電効率が低下する問題がある。

【0009】このような課題を解決し、大面積の電解質層を作製する一つの方法として、固体電解質粉末に可塑性樹脂を加えて複合化する方法が提案されている。しかしながら、先に述べた結晶水によりプロトン伝導が生じる化合物を可塑性樹脂と複合化した場合には、結晶水間でのプロトンのホッピング運動が可塑性樹脂により阻害されるため、プロトン伝導性が低下する。あるいは高温において結晶水が脱離することでもプロトン伝導性が低下するという問題があった。イオン交換膜は、比較的容易に加工性に優れた大面積の膜が得られる利点がある。しかし、現在のところ高価なものであり、さらに低コストのプロトン伝導体の開発が望まれていた。また、イオン交換樹脂は、含水量が高い状態（数十％）でのみ高いイオン伝導性を示すものであり、乾燥するとプロトン伝導性が低下するという問題も有していた。本発明は、以上の課題を解決し、プロトン伝導性に優れ、乾燥雰囲気下でもプロトン伝導性の低下のないプロトン伝導体を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のプロトン伝導体は、酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物、およびスルホン基を側鎖に持つ重合体より構成される。酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物としては、ゾル-ゲル法により合成されたものが好ましい。さらに、上記のゾル-ゲル法により合成された、酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物としては、100℃以上200℃以下の温度で加熱したものが好ましい。ブレーステッド酸としては、リン酸またはその誘導体を用いる。酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物は、酸化ケイ素とリン酸を主体とする化合物であり、この化合物をリン酸とシリコンアルコキシドを含むゾルより合成する際にゾルに含まれるリン酸のシリコンアルコキシドに対する混合比を、モル比で0.5以下とすることが好ましい。また、ブレーステッド酸としては、過塩素酸またはその誘導体を用いる。本発明の電気化学素子は、上記のいずれかのプロトン伝導体を用いて構成される。

【0011】

【発明の実施の形態】酸化ケイ素にブレーステッド酸を加えると、ブレーステッド酸がプロトンのドナーとして作用し、酸化ケイ素の表面には末端基として-OH基が高濃度で結合した構造となる。この-OH基のプロトンがホッピング運動を行うため、高いプロトン伝導性を示す。これまでに知られている酸化ケイ素を用いたプロトン伝導体としては、硫酸を表面に担持したシリカゲルが挙げられる。本発明により得られるプロトン伝導体においては、ブレーステッド酸の濃度により-OH基による赤外線吸収スペクトルの位置に変化がみられる。

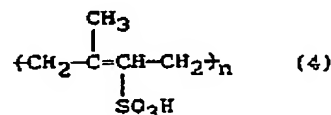
4

このことより、本発明によるプロトン伝導体は、単に酸を表面に担持しただけのものではなく、酸化ケイ素とブレーステッド酸が化合物を形成したものである。

【0012】また、結晶水によりプロトン伝導が生じる物質を用いた場合には、乾燥雰囲気下では結晶水を失うことにより、プロトン伝導性が低下する。それに対して、本発明によるプロトン伝導体においては、プロトン伝導は酸化ケイ素表面に結合した-OH基を中心に起こる。このように化学結合した-OH基は、乾燥雰囲気下でも脱離しにくい。しかしながら、このような酸化ケイ素とブレーステッド酸より得られたプロトン伝導体は、堅く脆い固体状のものであり、さらに粉砕した場合の粉末粒子は成型性に乏しいものであるため、実用素子へ応用するためには結着材との複合化などによりプロトン伝導体の成型性・加工性を高める必要がある。ここで結着材として用いられる物質としては、プロトン伝導性を妨げない物質を用いる必要がある。スルホン基を側鎖に持つ重合体を結着材として用いることにより、酸化ケイ素表面に結合した-OH基のプロトンが、スルホン基の-SO₃Hを介して移動することができ、高いプロトン伝導性を保ったまま高い成型性、加工性を付与することができる。ここで用いられるスルホン基を側鎖に持つ重合体としては、例えば式(4)で表されるスルホン化したポリイソブレンなどが用いられる。

【0013】

【化3】



【0014】また、酸化ケイ素に結合した-OH基のほとんどは酸化ケイ素表面に存在する。ゾル-ゲル法により合成された、酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物は、高表面積のものとなり、-OH基の密度を高いものとすることができる。その結果、プロトン伝導性が優れたものとなることから、酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物の合成法としては、ゾル-ゲル法が好ましく用いられる。さらに、上記のゾル-ゲル法により得られた、酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物には、微孔中に溶液が存在しており、ブレーステッド酸はこの溶液中に存在する。そのため、温度や大気中の水蒸気圧の変化により溶液の組成が変化し、プロトン伝導性が変化するなど、特性が不安定となりやすい。100℃以上の温度で加熱することにより、微孔中に存在する水分が取り除かれ、ブレーステッド酸がアモルファスの母格に結合した構造となり、その結果、特性が安定化する。例えば、ブレーステッド酸としてリン酸を用い、酸化ケイ素とリン酸を主

(4)

特開平10-69817

5

6

体とする化合物を得る際に、100℃より低い温度で熱処理したもので、その赤外吸収スペクトルに P-O-P に帰属される吸収ピークが現れ、化合物の微孔中にリン酸水溶液が存在しているものと考えられる。それに対して、さらに高い熱処理温度で加熱した場合、 P-O-P に帰属される吸収ピークの強度は低下し、それにともない Si-O-P の構造に帰属される吸収ピークが現れる。これは、用いたリン酸がアモルファスの骨格に結合したことを示唆している。その結果、化合物の構造、特性が安定化される。また、加熱温度が200℃を超える場合

には、酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物が、脱水反応により分解し、結晶化することにより、プロトン伝導性が低下する。以上のことより、プロトン伝導性を低下させずにプロトン伝導体の特性を安定化するために、ゾル-ゲル法により合成された、酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物を、100℃以上200℃以下の温度で加熱することが望ましい。

【0015】また、リン酸あるいはその誘導体は3価のブレーステッド酸であり、この酸を用いてプロトン伝導体を合成した場合にはプロトン濃度が高いものとなり、高いイオン伝導性を示すプロトン伝導体を得られる。従って、ブレーステッド酸としては、リン酸あるいはその誘導体が特に好ましく用いられる。酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とした化合物において、ブレーステッド酸の含有量が多いほど、得られた化合物中の -OH 濃度が高いものとなり、高いプロトン伝導性を示す。しかしながら、ブレーステッド酸としてリン酸を用いた場合、リン酸の含有量が余りにも高い場合には、得られた化合物が潮解性を示し、多湿雰囲気で膨潤するなどし、その加工性、成型性が低下する。その上、プロトン伝導体の電気特性が変化するため、これを用いた電気化学素子の特性が低下する。そのため、酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物を、リン酸とシリコンアルコキシドを含むゾルより合成する際に、ゾルに含まれるリン酸のシリコンアルコキシドに対する混合比を、モル比で0.5以下とし、得られる化合物が潮解性を示さないものとするのが好ましい。また、過塩素酸はプロトンドナーとしての作用が強いので、酸化ケイ素に対するドーパントとしてこのブレーステッド酸を用いた場合、合成されたプロトン伝導体のプロトン伝導性が高いものとなる。このことより、ブレーステッド酸としては過塩素酸が特に好ましく用いられる。また、このようにして得られたプロトン伝導体は、比較的容易に大面積の薄膜状に形成することができるため、電気化学素子用の電解質として有効である。

【0016】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

《実施例1》本実施例においては、酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物としてリン酸をドーブ

したシリカゲル、スルホン基を側鎖に持つ重合体としてスルホン化したポリイソブレンをそれぞれ用い、プロトン伝導体を作製した例について説明する。まず、リン酸をドーブしたシリカゲルを以下の方法により合成した。シリカゲルを合成するための出発物質としては、テトラエトキシシラン（以下、TEOSで表す）を用い、エタノールで希釈した。この時、TEOSとエタノールの混合比はモル比で1:4となるようにした。この溶液に、さらにTEOSに対してモル比で8の純水、TEOSに対してHClがモル比で0.01となる量の3.6wt%塩酸水溶液、およびTEOSに対してモル比で0.01のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを加え、5分間攪拌した。その後、8.5wt%リン酸水溶液をTEOS:H₂O=1:0.5となるように加え、密閉容器中で3時間攪拌した。次に、5時間放置してゲル化した後、150℃で2時間加熱した。こうしてリン酸をドーブしたシリカゲルを得た。

【0017】スルホン化したポリイソブレンとしては、スルホン化率（ポリマー中の全モノマー単位における、スルホン化したモノマー単位のモル分率）が、5、10、30、50%のものを用いた。また、比較のために、スルホン化していないポリイソブレンも用いた。これらのスルホン化したポリイソブレンを、スルホン化率が0%のものについてはジオキサン、スルホン化率が5%および10%のものについてはトルエン、スルホン化率が30%および50%のものについては水にそれぞれ溶解させた。以上のようにして得たリン酸をドーブしたシリカゲルを粉砕し、スルホン化したイソブレンの溶液中で攪拌した。ただし、シリカゲルとスルホン化したイソブレンの比が重量比で20:1となるようにした。最後に、攪拌しつつ溶媒を揮発させ、プロトン伝導体を得た。

【0018】このようにして得たプロトン伝導体のイオン伝導度を以下の方法で測定した。プロトン伝導体200mgを直径10mmのペレット状に加圧成形し、その両面に金箔を圧着し伝導度測定用の電極とした。このようにして構成した電気化学セルを用い、交流インピーダンス法により各温度におけるこれらのプロトン伝導体のイオン伝導度を測定した。その結果を図1に示す。この結果より、用いたイソブレンのスルホン化率が高いほどイオン伝導度は高い値を示しており、結着材としてスルホン化したイソブレンを用いることにより、高いイオン伝導性を有するプロトン伝導体を得ることができることがわかった。また、このプロトン伝導体を、乾燥剤として五酸化二リンを入れたデシケーター中に入れ、100℃の温度で7日間保存し、その後イオン伝導度を測定したところ、伝導度の低下はほとんど観測されなかった。以上のように本発明によると、高いイオン伝導性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

(5)

特開平10-69817

7

【0019】《実施例2》本実施例においては、酸化ケイ素とブレンステッド酸を主体とする化合物の加熱温度を変化させた以外は、実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を作製した。まず、リン酸をドーブしたシリカゲルを以下の方法により合成した。実施例1と同様に、テトラエトキシシラン（TEOS）をエタノールで希釈した溶液に、純水、3.6wt%塩酸水溶液、およびテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを加え、攪拌した後、8.5wt%リン酸水溶液を加え、密閉容器中で攪拌した。次いで、5時間放置してゲル化した後、60℃～250℃の温度で2時間加熱した。こうしてリン酸をドーブしたシリカゲルを得た。また、比較のために加熱処理を行わず、リン酸をドーブしたシリカゲルを得た。スルホン化したポリイソブレンとしては、実施例1で用いたもののうちスルホン化率が50%のものをを用いた。

【0020】以上のようにして得たリン酸をドーブしたシリカゲルを粉砕し、スルホン化したイソブレンの水溶液中で攪拌した。ただし、シリカゲルとスルホン化したイソブレンの比が重量比で20:1となるようにした。最後に、攪拌しつつ溶媒を揮発させ、プロトン伝導体を得た。このようにして得たプロトン伝導体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定した。その結果得られた室温でのイオン伝導度とリン酸をドーブしたシリカゲルの加熱温度の関係を図2に示す。ただし、図2中において、加熱処理を行わなかったシリカゲルを用いた結果については、加熱処理温度を室温の25℃として示している。この結果より、加熱温度が200℃以下の場合にイオン伝導度は 10^{-4} S/cmを超える高い値を示しており、加熱温度を200℃以下とすることにより、高いイオン伝導性を有するプロトン伝導体を得ることができるとわかった。また、このプロトン伝導体を、乾燥剤として五酸化二リンを入れたデシケーター中に入れ、100℃で7日間保存し、その後イオン伝導度を測定したところ、100℃以上で加熱処理を行ったものについては伝導度の低下はほとんど観測されなかった。一方、加熱処理を行わなかったもの、および60℃で加熱処理を行ったものについては、1～2桁のイオン伝導度の低下が見られた。以上のように、ゾル-ゲル法により合成された酸化ケイ素とブレンステッド酸を主体とする化合物の加熱温度を100℃以上200℃以下とする本発明によると、高いイオン伝導性を示し、かつ乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得ることがわかった。

【0021】《実施例3》本実施例においては、酸化ケイ素とブレンステッド酸を主体とする化合物を得る際のTEOSと H_3PO_4 の混合比を変化させた以外は、実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を作製した。まず、リン酸をドーブしたシリカゲルを以下の方法により合成した。実施例1と同様に、テトラエトキシシラン（TEOS）

8

をエタノールで希釈した溶液に、純水、3.6wt%塩酸水溶液、およびテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを加え、攪拌した。その後、8.5wt%リン酸水溶液をTEOS： H_3PO_4 ＝1:0.2～1.0となるように加え、密閉容器中で3時間攪拌した。次いで、5時間放置してゲル化した後、150℃の温度で2時間加熱して、リン酸をドーブしたシリカゲルを得た。スルホン化したポリイソブレンとしては、実施例1で用いたもののうちスルホン化率が50%のものをを用いた。

【0022】以上のようにして得たリン酸をドーブしたシリカゲルを粉砕し、スルホン化したイソブレンの水溶液中で攪拌した。ただし、シリカゲルとスルホン化したイソブレンの比が重量比で20:1となるようにした。最後に、攪拌しつつ溶媒を揮発させ、プロトン伝導体を得た。このようにして得たプロトン伝導体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定した。その結果得られた室温でのイオン伝導度とリン酸をドーブしたシリカゲルを得る際に用いたゾル中のTEOSとリン酸の比（ H_3PO_4 /TEOS）の関係を図3に示す。この結果より、ゾル中のリン酸濃度が高いほど、高いプロトン伝導性を示すプロトン伝導体を得ることができるとわかった。つまり、これらのプロトン伝導体を80℃、相対湿度80%の恒温恒湿槽中で保存し、その経時変化を観察した。その結果、 H_3PO_4 /TEOS ≥ 0.75 のものについては、プロトン伝導体が膨潤し、プロトン伝導体の機械的強度が極端に低下した。これに対して、 H_3PO_4 /TEOS ≤ 0.5 のものについては、外観上も変化が見られず、さらに保存後のイオン伝導度を測定したところ、プロトン伝導性についても大きな変化は見られなかった。以上のように、リン酸をドーブしたシリカゲルを得る際に用いたゾル中のTEOSとリン酸の比を H_3PO_4 /TEOS ≤ 0.5 とする本発明によると、高いイオン伝導性を示し、かつ大気中の水分に対しても安定なプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0023】《実施例4》本実施例においては、ブレンステッド酸として実施例1で用いたリン酸に代えて過塩素酸を用いてプロトン伝導体を合成した例について説明する。実施例1と同様に、TEOSをエタノールで希釈したものに、純水、塩酸、および過塩素酸を加えた。この時、TEOSとエタノール、純水、塩酸の混合割合は、モル比で1:8:4:0.05となるようにした。この溶液に、生成すると考えられる過塩素酸をドーブしたシリカゲルの重量に対し20%となるように過塩素酸を加え、室温で3時間攪拌の後、5時間ゲル化し、最後に150℃で2時間減圧乾燥した。こうして過塩素酸をドーブしたシリカゲルを得た。スルホン化したポリイソブレンとしては、実施例1で用いたものをを用いた。上記で得た過塩素酸をドーブしたシリカゲルに、実施例1と同様の方法でスルホン化したイソブレンを加え、プロトン伝導体を得た。

(6)

特開平10-69817

9

【0024】このようにして得たプロトン伝導体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定した結果、イオン伝導率はポリイソプレンのスルホン化率が高いものとなるにつれて高い値を示し、スルホン化率が50%のポリイソプレンをを用いた場合の室温でのイオン伝導度は $3.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の値を示した。また、実施例1と同様に乾燥雰囲気下で保存した場合も伝導度の低下は観測されなかった。以上のように本発明によると、高いイオン伝導性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0025】《実施例5》本実施例においては、ブレンステッド酸として実施例1で用いたリン酸に代えてリン酸誘導体の一つであるリンタングステン酸 ($\text{H}_5\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$) を用いてプロトン伝導体を合成した例について説明する。リンタングステン酸をドーブしたシリカゲルは、過塩素酸に代えてリンタングステン酸を用いた以外は実施例4と同様の方法で合成した。ただし、TEOS、エタノール、純水、および塩酸の混合溶液にリンタングステン酸を加える際には、生成すると考えられるリンモリブデン酸をドーブしたシリカゲルの重量に対し、リンタングステン酸の重量が45%になるように加えた。スルホン化したポリイソブレンとしては、実施例1で用いたものを用いた。上記で得たリンタングステン酸をドーブしたシリカゲルに、実施例1と同様の方法でスルホン化したイソブレンを加え、プロトン伝導体を得た。

【0026】このようにして得たプロトン伝導体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定した結果、イオン伝導率はポリイソプレンのスルホン化率が高いものとなるにつれて高い値を示し、スルホン化率が50%のポリイソプレンをを用いた場合の室温でのイオン伝導度は $1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の値を示した。また、実施例1と同様に乾燥雰囲気下で保存した場合も伝導度の低下は観測されなかった。以上のように本発明によると、高いイオン伝導性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0027】《実施例6》本実施例においては、ブレンステッド酸として実施例5で用いたリンタングステン酸に代えてリン酸誘導体の一つであるリンモリブデン酸 ($\text{H}_5\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$) を用いた以外は、実施例5と同様の方法でプロトン伝導体を合成し、そのイオン伝導性を調べた。その結果、イオン伝導率はポリイソプレンのスルホン化率が高いものとなるにつれて高い値を示し、スルホン化率が50%のポリイソブレンを用いた場合の室温でのイオン伝導度は $8.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の値を示した。また、実施例1と同様に乾燥雰囲気下で保存した場合も伝導度の低下は観測されなかった。以上のように本発明によると、高いイオン伝導性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

10

【0028】《実施例7》本実施例においては、酸化ケイ素を生成する原材料として実施例1で用いたTEOSに代えてシリコンイソプロポキシドを用いた以外は、実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を合成した。このようにして得たプロトン伝導体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定した結果、イオン伝導率はポリイソプレンのスルホン化率が高いものとなるにつれて高い値を示し、スルホン化率が50%のポリイソブレンを用いた場合の室温でのイオン伝導度は $1.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の値を示した。また、実施例1と同様に乾燥雰囲気下で保存した場合も伝導度の低下は観測されなかった。以上のように本発明によると、高いイオン伝導性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0029】《実施例8》本実施例においては、スルホン基を側鎖に持つ重合体であるスルホン化したポリイソプレンの量を変化させた以外は実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を得た。リン酸をドーブしたシリカゲルは、実施例1と同様の方法で合成した。このシリカゲルにスルホン化したイソブレンとシリカゲルの重量比が

1:50となるようにスルホン化したポリイソブレンの溶液を加え、攪拌しつつ溶媒を揮発させ、プロトン伝導体を得た。このようにして得たプロトン伝導体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定した結果、イオン伝導率はポリイソプレンのスルホン化率が高いものとなるにつれて高い値を示し、スルホン化率が50%のポリイソブレンを用いた場合の室温でのイオン伝導度は $8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の値を示した。また、実施例1と同様に乾燥雰囲気下で保存した場合も伝導度の低下は観測されなかった。以上のように本発明によると、高いイオン伝導性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0030】《実施例9》本実施例においては、スルホン基を側鎖に有する重合体として、実施例1で用いたスルホン化したポリイソブレンに代えて、0~50%のスルホン化率でスルホン化したスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体を用いた以外は実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を得た。このようにして得たプロトン伝導体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定した結果、イオン伝導率はスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体のスルホン化率が高いものとなるにつれて高い値を示し、スルホン化率が50%のものを用いた場合の室温でのイオン伝導度は $2.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の値を示した。また、実施例1と同様に乾燥雰囲気下で保存した場合も伝導度の低下は観測されなかった。以上のように本発明によると、高いイオン伝導性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0031】《実施例10》本実施例においては、スル

11

ホン基を側鎖に有する重合体として、実施例1で用いたスルホン化したポリイソブレンに代えて、0~50%のスルホン化率でスルホン化したイソブレン-スチレンランダム共重合体を用いた以外は実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を得た。このようにして得たプロトン伝導体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定した結果、イオン伝導率はイソブレン-スチレンランダム共重合体のスルホン化率が高いものとなるにつれて高い値を示し、スルホン化率が50%のものを用いた場合の室温でのイオン伝導率は $1.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の値を示した。また、実施例1と同様に乾燥雰囲気下で保存した場合も伝導度の低下は観測されなかった。以上のように本発明によると、高いイオン伝導性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0032】《実施例11》本実施例では、実施例1で得たプロトン伝導体を用い、エレクトロクロミック表示素子を構成した例について説明する。エレクトロクロミック表示素子の表示極4には酸化タングステン(WO₃)薄膜を用いた。図4に示すように、透明電極としてITO層2をスパッタ蒸着法により表面に形成したガラス基板1上に、酸化タングステン薄膜3を電子ビーム蒸着法により形成した。また、対極8には以下の方法で得たプロトンをドーブした酸化タングステン(H₂WO₃)薄膜を用いた。まず、上記の表示極と同様にITO電極6を形成したガラス基板5上に酸化タングステン薄膜7を形成した。このガラス基板を塩化白金酸(H₂PtCl₆)水溶液中に浸漬し、水素気流中で乾燥させることにより、酸化タングステンをタングステンブロンズ(H₂WO₃)とした。

【0033】エレクトロクロミック表示素子の電解質層9は以下の方法で形成した。まず、実施例1で得たリン酸をドーブしたシリカゲルに、スルホン化率50%のスルホン化したイソブレンの水溶液を加えた。さらに、この電解質層は、エレクトロクロミック表示素子の反射板も兼ねるので、白色に着色させるために、アルミナ粉末をシリカゲルに対して重量比で5%の割合で加えた。この混合物をスラリー状となるまで混練し、ドクターブレード法により、先に得た表示極4の表面に50μmの厚さに塗布し電解質層とした。このようにして得た電解質層9を表面に形成した表示極4に、先に得た対極8を電解質層9を覆うようにかぶせ、さらに減圧下で溶媒を揮発させた。その断面図を図5に示す。さらに、端面を紫外線硬化樹脂10で接着封止し、エレクトロクロミック表示素子を得た。11および12はリード端子である。

【0034】このようにして得たエレクトロクロミック表示素子の表示極に対極に対して-1Vの電圧を2秒間印加して表示極を着色し、その後+1Vの電圧を2秒間印加して消色する作動サイクル試験を行った。その結果、10000サイクル経過後も性能の低下がなく発色・消

(7)

特開平10-69817

12

色を行うことができた。以上のように本発明によるプロトン伝導体を用いることにより、エレクトロクロミック表示素子が得られることがわかった。

【0035】《実施例12》本実施例では、実施例1で得たプロトン伝導体を用い、図6に示す構造の酸水素燃料電池を構成した例について説明する。まず、実施例1で得たリン酸をドーブしたシリカゲルに、スルホン化率50%のスルホン化したイソブレンの水溶液を加えたものをスラリー状となるまで混練し、ポリ4フッ化エチレン板上にドクターブレード法により厚さ50μmの厚さに塗布した。さらに減圧下でトルエンを揮発させた後、ポリ4フッ化エチレン板上より剥がし、燃料電池用の電解質層を得た。ガス拡散電極としては、E-Tech社製のガス拡散電極(白金担持量0.35mg/cm²)を用いた。このガス拡散電極に上記の電解質層を形成したものと同じシリカゲルを分散させたスルホン化率50%のスルホン化したイソブレンの水溶液を噴霧し、減圧下で乾燥させ電極とした。この電極20、21で上記の電解質層22をはさみ、150℃の温度でホットプレスすることと燃料電池素子を構成した。

【0036】このようにして得た燃料電池素子を図6で示したように、H₂ガス導入孔23、燃料室24、H₂ガス排出孔25をもつステンレス鋼ブロック29と、O₂ガス導入孔26、酸素室27、O₂ガス排出孔28をもつステンレス鋼ブロック30とで挟み、全体を電気絶縁性の機械強化プラスチック製の締め付けロッド31、32で締め、試験用の燃料電池とした。なお図6中、33はH₂Oのドレイン、34は負極端子、35は正極端子である。電池試験には、燃料極には3気圧に加圧した水素、空気極には5気圧に加圧した空気をそれぞれ通じ、出力電流と電池電圧の関係を調べた。その結果得られた電圧-電流曲線を図7に示す。400mA/cm²の電流を取り出した際も電池電圧は0.7V以上の電圧を維持しており、本実施例により得られた燃料電池が優れた高出力特性を示すことがわかった。以上のように、本発明によるプロトン伝導体を用いることにより、優れた特性の燃料電池が得られることがわかった。

【0037】なお、上記の実施例においては、スルホン基を側鎖に持つ重合体として、スルホン化したポリイソブレン、スルホン化したスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体などを用いた例についてのみ説明したが、ブタジエン-スチレン共重合体などの実施例では説明しなかった他の重合体をスルホン化したものを用いた場合も同様の効果が得られることはいうまでもなく、本発明はスルホン基を側鎖に持つ重合体としてこれら実施例に挙げたものに限定されるものではない。また、実施例においては、ブレインステッド酸としてリン酸、過塩素酸などを用いたものについてのみ説明したが、その他ホウ酸、ケイ酸あるいはこれらのブレインステッド酸を複数種用いた場合も同様の効果が得られるこ

50

(8)

特開平10-69817

13

14

ともいうまでもなく、本発明はブレンステッド酸としてこれら実施例に挙げたブレンステッド酸にのみ限定されるものではない。また、実施例においては、プロトン伝導体を用いた電気化学素子として、エレクトロクロミック表示素子、および燃料電池について説明したが、その他pHセンサー、電気二重層コンデンサなどの実施例では説明しなかった電気化学素子を構成することができることもいうまでもなく、本発明は電気化学素子としてこれら実施例に挙げたものに限定されるものではない。

【0038】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、プロトン伝導性に優れ、かつ乾燥雰囲気下でのプロトン伝導性の低下のないプロトン伝導体を得ることができる。本発明のプロトン伝導体を用いることにより、優れた特性の電気化学素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例ならびに比較例におけるプロトン伝導体のイオン伝導度を示した図である。

【図2】本発明の実施例ならびに比較例におけるプロトン伝導体のイオン伝導度を示した図である。

【図3】本発明の実施例ならびに比較例におけるプロトン伝導体のイオン伝導度を示した図である。

【図4】本発明の実施例におけるエレクトロクロミック表示素子の電極構成を示す断面図である。

【図5】本発明の実施例におけるエレクトロクロミック表示素子の縦断面図である。

10

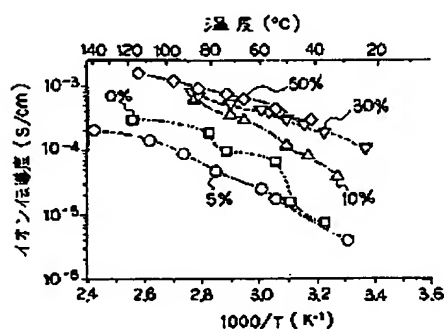
*【図6】本発明の実施例における酸水素燃料電池素子の縦断面図である。

【図7】本発明の実施例における酸水素燃料電池の特性を示した電流-電圧曲線である。

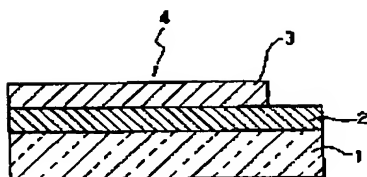
【符号の説明】

1. 5 ガラス基板
2. 6 透明電極層(ITO層)
3. 7 酸化タングステン薄膜
- 4 表示極
- 8 対極
- 9 電解質層
- 10 封止樹脂
11. 12 リード端子
- 20 燃料極
- 21 酸素極
- 22 電解質層
- 23 H₂ガス導入孔
- 24 燃料室
- 25 H₂ガス排出孔
- 26 O₂ガス導入孔
- 27 酸素室
- 28 O₂ガス排出孔
31. 32 締め付けロッド
- 33 H₂Oドレイン
- 34 負極端子
- 35 正極端子

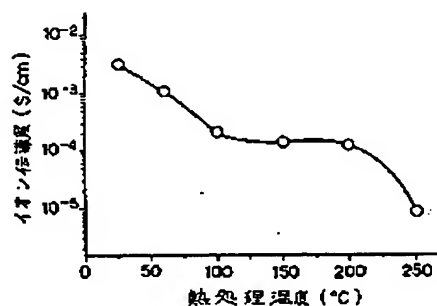
【図1】



【図4】



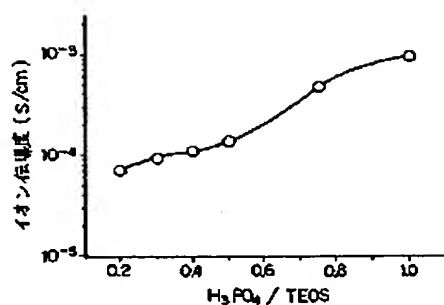
【図2】



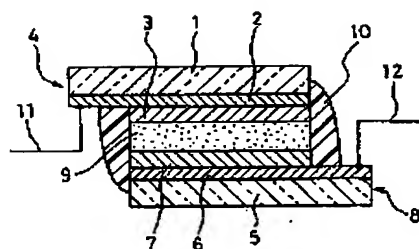
(9)

特開平10-69817

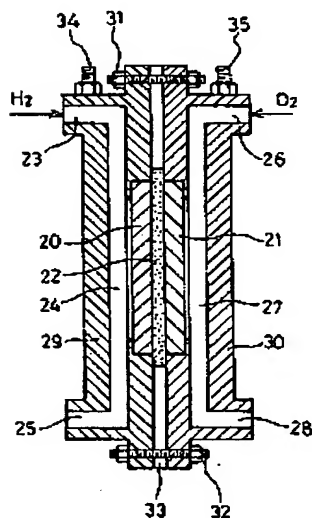
【図3】



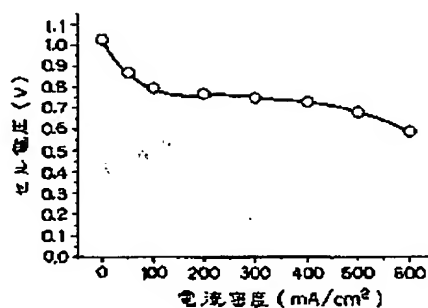
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 南 努
大阪府大阪狭山市大野台2丁目7番1号
(72)発明者 長巳砂 昌弘
大阪府堺市丈六445番31

(72)発明者 竹内 安正
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本台
成ゴム株式会社内
(72)発明者 別所 啓一
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本台
成ゴム株式会社内

特開平10-69817

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成14年1月18日(2002. 1. 18)

【公開番号】特開平10-69817
 【公開日】平成10年3月10日(1998. 3. 10)
 【年通号数】公開特許公報10-699
 【出願番号】特願平8-228214
 【国際特許分類第7版】

H01B 1/06

C08L 47/00

H01M 8/02

【F1】

H01B 1/06 A

C08L 47/00

H01M 8/02 P

【手続補正言】

【提出日】平成13年8月23日(2001. 8. 23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】エレクトロクロミック表示素子の電解質層9は以下の方法で形成した。まず、実施例1で得たリン酸をドーブしたシリカゲルに、スルホン化率50%のスルホン化したポリイソブレンの水溶液を加えた。さらに、この電解質層は、エレクトロクロミック表示素子の反射板も兼ねるので、白色に着色させるために、アルミナ粉末をシリカゲルに対して重量比で5%の割合で加えた。この混合物をスラリー状となるまで混練し、ドクターブレード法により、先に得た表示極4の表面に50 μ mの厚さに塗布し電解質層とした。このようにして得た電解質層9を表面に形成した表示極4に、先に得た対極8を電解質層9を覆うようにかぶせ、さらに減圧下で溶媒を揮発させた。その断面図を図5に示す。さらに、鋳面を紫外線硬化樹脂10で接着封止し、エレクトロクロミック表示素子を得た。11および12はリード端子である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】《実施例12》

本実施例では、実施例1で得たプロトン伝導体を用い、図6に示す構造の酸水素燃料電池を構成した例について説明する。まず、実施例1で得たリン酸をドーブしたシリカゲルに、スルホン化率50%のスルホン化したポリイソブレンの水溶液を加えたものをスラリー状となるまで混練し、ポリ4フッ化エチレン板上にドクターブレード法により厚さ50 μ mの厚さに塗布した。さらに減圧下でトルエンを揮発させた後、ポリ4フッ化エチレン板上より剥がし、燃料電池用の電解質層を得た。ガス拡散電極としては、E-Tech社製のガス拡散電極(白金担持量0.35mg/cm²)を用いた。このガス拡散電極に上記の電解質層を形成したものと同じシリカゲルを分散させたスルホン化率50%のスルホン化したポリイソブレンの水溶液を噴霧し、減圧下で乾燥させ電極とした。この電極20、21で上記の電解質層22をはさみ、150℃の温度でホットプレスすることで燃料電池素子を構成した。